



TITLE:

注入木材に関する研究:(第7報)フェノール対フオルムアルデヒドのモル比とDimensional Stabilityとの関係

AUTHOR(S):

後藤, 輝男; 梶田, 茂

CITATION:

後藤, 輝男 ...[et al]. 注入木材に関する研究:(第7報)フェノール対フオルムアルデヒドのモル比とDimensional Stabilityとの関係. 木材研究: 京都大学木材研究所報告 1955, 15: 24-37

ISSUE DATE:

1955-09

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52813>

RIGHT:

注入木材に関する研究

(第7報) フェノール対ホルムアルデヒドのモル比と

Dimensional Stability との関係

後 藤 輝 男・梶 田 茂

(木材物理第1研究室)

Teruo GOTO and Sigeru KADITA ; Studies on the Impregnated Woods.

VII. Relation between the Phenol to Formaldehyde Ratio and
Dimensional Stability.

I 緒 言

I, III, IV報にて吾々は石炭酸とホルムアルデヒドとをアルカリ触媒の存在で得られる初期縮合物を木材に注入処理した場合、樹脂粘度と注入量、注入処理による木材容積膨潤、含脂率・硬化条件・圧縮力・温度等と dimensional stability との関係等について報告したが、本報告にてはアルカリ触媒の存在下で反応せしめた石炭酸とホルムアルデヒドのモル比の異なる石炭酸樹脂初期縮合物並に比較のために2, 3の商用石炭酸樹脂を木材に注入処理した場合、dimensional stability 附与の現象について実験した結果を報告する。

一般に石炭酸ホルムアルデヒド樹脂を製造するに際して生成樹脂の性質を左右する因子としては(i)触媒の種類、濃度 $[HCH, (COOH)_2, MgCl_2, Na_2CO_3, NaOH, Ca(OH)_2]$ (ii) 石炭酸系の種類 (resorcinol, m-cresol, p-cresol, o-cresol, phenol) (iii) 石炭酸とホルムアルデヒドの配合比(iv)反応温度と反応時間等であるが、石炭酸とホルムアルデヒドをアルカリ性触媒(普通苛性ソーダー)を使用して加熱縮合せしめた場合、石炭酸に対しホルムアルデヒドのモル数の多くなるにつれて完全にホルムアルデヒドが結合し消費される時間は長くなるが樹脂化速度は早くなる。故にホルムアルデヒドのモル比の多い樹脂程 storage life は短くなる。又硬化樹脂の色は褐色より赤色に変ずる事は知られているが、石炭酸とホルムアルデヒドのモル比の異なる生成樹脂を木材に注入処理した場合、dimensional stability 附与の現象については未だ研究されていない様である。*

* 尿素ホルムアルデヒド樹脂形成物質での木材への注入処理に際し、ホルムアルデヒド対尿素のモル比と antishrink efficiency との関係については M. A. Millett 及び A. J. Stamm 両氏(1946)¹⁾の報告がある。

研究費の一部は文部省科学研究費によるものである。

此の機会に感謝の意を表する次第である。

Ⅱ 実 験 材 料

(A) 注入材

(a) 測定材料；繊維方向の長さ 1.0cm, 断面 5.0×1.0cm のヒノキ及びカバの心材を用いた。用いた試片の容積重, 含水率, 細胞腔隙容積率はⅣ報 Table 2 に示す如くである。而して切線方向の収縮率測定のために 4.0cm 距離の標線を入れた。

(b) 注入樹脂；Table 1 に示す様なモル比で触媒として苛性ソーダーを添加し三ツロフラスコ中にて 93°C 以上の温度で 10 分間反応せしめ直ちに冷却せしめた低縮合石炭酸樹脂と PA-320 Phenolac, Plyophen 5013 の 3 種の商用石炭酸樹脂を用いた。

而して上記樹脂を 20% 含脂率にうすめるために溶剤として蒸溜水並びにメチルアルコールを用いた。各樹脂の諸性質は Table 1 に示す様である。

Table 1. Properties of phenol resins used in treatment

Resin	Phenol to formaldehyde ratio	Content of sodium hydroxide per 1 mole of phenol as catalyst (gr.)	Solvent	Resin content (%)	Specific gravity	Viscosity (η) (c. p.)	Surface tension (γ_2) (dyne/cm)	γ_2/η	pH
P. 5 ⁽¹⁾	0.75	5	Water	20	1.050	3.02	39.1	12.95	8.6
P. 1 ⁽¹⁾	1.0	5	Water	20	1.050	2.14	44.9	20.98	8.7
P. 2 ⁽¹⁾	1.5	6	Water	21	1.062	2.45	46.4	18.94	8.8
P. 3 ⁽¹⁾	2.0	7	Water	21	1.063	2.34	48.7	20.81	8.8
P. 4 ⁽¹⁾	2.5	8	Water	20	1.060	2.36	49.8	21.10	8.8
Plyophen 5013 ⁽²⁾	—	—	Methyl alcohol	21	0.888	2.97	24.9	8.38	—
PA-320 ⁽²⁾	—	—	Methyl alcohol	21	0.892	4.28	24.6	5.75	—
Phenolac ⁽²⁾	—	—	Methyl alcohol	20	0.882	3.00	23.5	6.95	—

* (1). P. 1, P. 2, P. 3, P. 4, P. 5 Resin ; Unpolymerized water-soluble phenol resin.
The phenol, formaldehyd and catalyst are mixed together and wared carefully until temperature reaches 95° to 100° C. Then the reaction product is cooled quickly to room temperature.

(2) Plyophen 5013 (Japan Reichhold Co.) } Commercial phenol resin for bonding and
PA-320 (Sumitomo Bakelite Co.) } laminating
Phenolac (Sumitomo Bakelite Co.) }

(3) 比重：粘度，表面張力，pH の測定は 20°C にて行つた。

(4) 色調：石炭酸のモル数が高い程色調は薄く黄色味を帯びてくる。

(c) 樹脂注入方法；ビーカー中に試験片を入れ（各条件に対して5箇）3時間ウィット中にて5mmHgの真空度で減圧，乾燥した後，樹脂を注入し，24時間樹脂中に浸漬せしめた。樹脂中浸漬温度は $15 \pm 3^{\circ}\text{C}$ であった。而して試験片をビーカー中より取出し10日間風乾せしめた。

(d) 樹脂硬化；樹脂注入，風乾後電気乾燥器にて 70°C で30分間予備硬化後，更に 150°C にて10分間入れて材中の樹脂を硬化せしめた。上記の様に処理した試験片はデシケーター中に入れ冷却した。而して含脂率，絶乾比重は Table 2 に示す様である。

Table 2. Resin content and specific gravity in oven drying of resin-impregnated wood.

Resin	-Hinoki-(Japanese Cypress) (<i>C. obtusa</i> S. et Z) (Heartwood)			-Birch- (<i>B. nikoensis</i> Koidz) (Heartwood)		
	Resin Content (%)		Sp. gravity in oven dry	Resin content (%)		Sp. gravity in oven dry
	after curing	after leaching		after curing	after leaching	
P. 5	30	24	0.54	20	12	0.74
P. 1	34	32	0.55	24	20	0.75
P. 2	41	38	0.59	24	20	0.75
P. 3	38	35	0.59	22	18	0.76
P. 4	36	34	0.60	18	16	0.78
Plyophen 5013	27	25	0.56	15	12	0.72
PA-320	25	24	0.57	15	14	0.74
Phenolac	29	27	0.59	16	14	0.76

即ち樹脂注入処理による容積重の増大はヒノキ材では約20~25%，カバ材では10~15%である。

(B) 積層材及び硬化積層材

(a) 単板；厚さ 1.5mm，含水率 13% のカバ (Birch) のロータリー単板を用いた。(b) 樹脂；Table 1 に示した P.1, P.2, P.3, P.4 の各樹脂を用いた。(c) 製造；単板を各樹脂中に24時間浸漬，樹脂を浸潤せしめた後，乾燥台上にて十分風乾，電気乾燥器中にて 70°C で10分間予備硬化後，単板繊維方向を全て平行に積層し，圧縮力 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ (積層材) 或は $150\text{kg}/\text{cm}^2$ (硬化積層材)，圧縮温度 150°C の条件で製造した。斯くの如くして製造した積層材，硬化積層材の圧縮率は 11~13% (積層材)，49~53% (硬化積層材)，含脂率は25~30%，気乾比重は0.67~0.69 (積層材)，1.30~1.34 (硬化積層材) であった。

Ⅲ 実 験 方 法

(A) 切線方向の Dimensional Stability；樹脂注入材を用いて試験した。試験方法は水中浸漬温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の外はⅣ報にのべた方法と同じである。

(B) 厚みの回復性 (Recovery)；積層材，硬化積層材について実験した。吸水前の試験片(2.0×2.0cm²，含水率は4～5%)の厚みを1/100mm 精度のマイクロメーターで測定し水中に浸漬せしめた。而して各日時にをける厚みを測定し，吸水前の厚みを基準として Recovery を求めた。

(C) 強度性質；樹脂処理木材にて，製造条件によつて，最も大きく変化する強度としては附記する様に積層材では木理に直角方向の比例限界にをける圧縮強度，硬度，硬化積層材では剪断強度，衝撃吸収エネルギーであるが，本実験にては試料数の関係上，積層材について木理に平行方向の圧縮強度，接着強度，剪断強度（各強度に対して10箇宛）の3種の強度について実験した。圧縮強度試片は2.0×2.0×4.0cmの試片，剪断，接着強度試片は2.0×2.0cmの剪断面積を有する椅子型試片を用いた。試験は4-ton 能力及び20-ton 能力のアムスラー型木材試験機を用い“JIS 建築3107”に規定せる荷重速度にて試験を行つた。尙試験は何れも常態時のみについて行つた。

(附記)

(1) A.J.Stamm 及び R.M.Seborg (1950)²⁾ 両氏の研究によれば resin-treated wood (Impreg) については表に示す様に木理に直角方向の比例限界にをける圧縮強度と硬度は重量の増加よりも大きく増加改良されるが，曲げ破壊係数，曲げ弾性係数，靱性は殆ど改良或は減少しない。

Effect of phenol-formaldehyde resin treatment on mechanical properties of wood.

	Resin Content of wood (weight)	Hard- ness (side)	Compression + to grain fiber stress proportional limit	Compression // to grain maximum crushing strength	Static modulus of rupture	Bending modulus of elasticity	Toughness
	%	%	%	%	%	%	%
Sugar Maple (Sapwood)	23.1	41.7	68.4	18.5	2.0	7.7	-0.4
Sugar Pine (Heartwood)	47.7	84.7	52.0	23.5	2.8	7.4	7.7

(2) H.K.Burr 及び A.J.Stamm 両氏³⁾ (1945) の研究によれば 1.3～1.4g/cm³ の容積重を有する硬化積層材では樹脂，含脂率，樹脂分布，処理方法，圧縮条件を異にする時は，圧縮強度，引張強度，曲げ強度，曲げ弾性係数等の諸強度値は約20～30%よりも大きく変化しないが剪断強度，衝撃吸収エネルギーは100%以上に変化する。

Ⅳ 実験結果及び考察

(A) 各樹脂の材中にをける樹脂形成能

Table 2 に示す様に P.2 Resin が材中にをける樹脂形成能が最も大である。即ちフェノール対フォルムアルデヒドのモル比が1.0:1.5の時，最も良好である。然るにモル比が1.0:0.75 (P.5

Resin) の時は樹脂形成能が悪く、又水中浸漬する事によつてleaching される樹脂量も大である。即ち石炭酸樹脂形成機構に見る様にフェノール量に比してホルムアルデヒド量の少い時は3次元の網状構造を有する樹脂形成が著るしく retard され非常に硬化時間の長い樹脂をうる事となる。又逆にホルムアルデヒド量の多い時は硬化時間の速い樹脂をうる事となるが樹脂形成量は樹脂注入量に比して割合が低くなる。因みに M.P.Seidel 及 R.H.Runk 両氏⁽⁴⁾ (1950) によれば Paper-Base Laminate の生産に用いられる石炭酸樹脂は 1.0:1.25 のフェノール対ホルムアルデヒドのモル比を有する場合がすべての性質について最も良いと述べている。商用石炭酸樹脂は縮合度が高く分子量が大であるため低縮合石炭酸樹脂に比し木材中への注入量は約30%程少いため、材中にをける樹脂形成能は低い在水中浸漬する事によつて leaching される量は少い。

(B) 各樹脂と抗収縮能力との関係—切線方向の Dimensional Stability ;

上述の方法で樹脂注入、硬化処理した試片を1時間水中に浸漬したまま 5mmHg の真空下に置

Table 3. Effect of formaldehyde to phenol ratio upon the antishrink efficiency (ASE)

Species	Resin*	Phenol to formaldehyde ratio	Resin content after leaching (%)	Increase in tangential dimension after resin treatment (%)	Shrinkage (%)	ASE (%)	ASE at 15 percent resin content (%)
Hinoki (Japanese Cypress)	P.5	0.75	24	5.7	4.2	41	25
	P.1	1.0	32	5.2	2.9	59	31
	P.2	1.5	38	4.8	3.4	52	20
	P.3	2.0	35	4.1	3.8	46	20
	P.4	2.5	34	4.1	4.2	41	18
	Plyophen 5013	—	25	2.6	5.0	29	18
	PA-320	—	24	1.9	5.6	21	13
	Phenolac	—	27	2.8	6.0	16	9
Birch	P.5	0.75	12	5.9	6.4	25	31
	P.1	1.0	20	6.3	4.8	44	33
	P.2	1.5	20	5.6	5.3	38	30
	P.3	2.0	18	5.0	5.8	30	26
	P.4	2.5	16	4.5	6.3	26	17
	Plyophen 5013	—	12	3.0	6.6	22	31
	PA-320	—	14	2.7	7.4	13	13
	Phenolac	—	14	3.6	7.6	11	11

* See Table 1.

Fig. 1 Effect of formaldehyde to phenol ratio upon the antishrink efficiency (ASE)

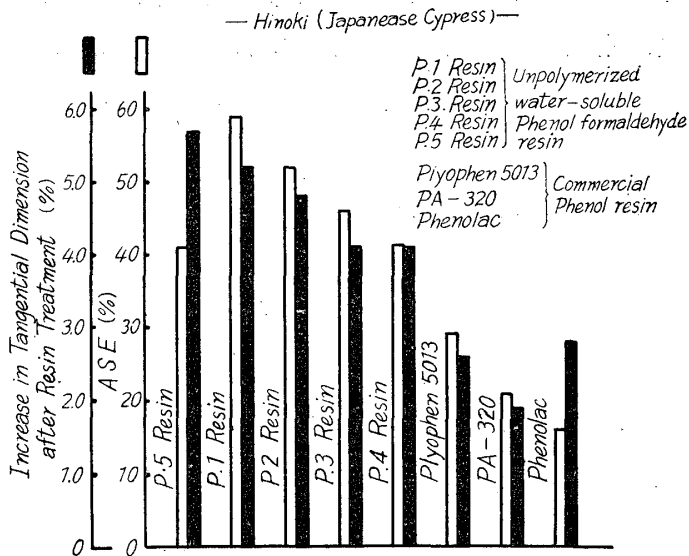
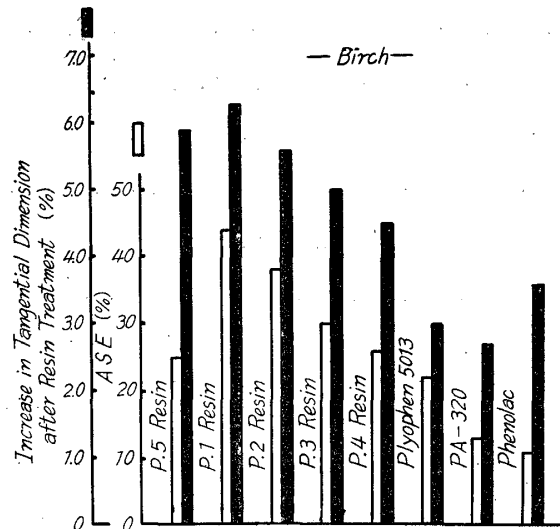


Fig. 2 Effect of formaldehyde to phenol ratio upon the antishrink efficiency (ASE)



いた後、更に10日間水中に浸漬膨潤せしめた状態と最終絶乾状態間の dimensional change を基準として算出した収縮率並に抗収縮能力値は Table 3, Fig. 1, Fig. 2 に示す様である。

即ち図表に見る様に低縮合石炭酸樹脂にをいてモル比と ASE との関係は 1.0 : 1.0 (P.1 Resin) のモル比の場合がヒノキ、カバ両材共最も高い ASE を得る。然るにフェノールのモル数が大となるか或はフォルムアルデヒドのモル数が大となる時は ASE は低下する。尙商用石炭酸樹脂処理によつて得られる ASE は低縮合石炭酸樹脂のそれに比し、何れも明らかに低い。此が理由は次の如くであらう。即ち樹脂処理による木材容積安定化附与の機構は I 報⁵⁾ にてのべた様に樹脂が細胞膜組織中に浸潤拡散し、木材容積を膨潤せしめ木材中の active groups と結合する事によつてもたらされるのである。然るにフォルムアルデヒドのモル比が高い程、2 核体化合物の量が多くなり、又商用石炭酸樹脂の様に縮合度の高い場合では 4 核体並に高次縮合物が多くなり細胞膜組織中への浸潤拡散が困難となり収縮膨脹の抑止に効果のない孔隙部分にのみ浸潤し deposit するためである。

次に樹脂注入による膨潤率と ASE との関係は P.5 Resin, Phenolac 樹脂を除いては比例的関係にある。即ち後述する様に樹脂注入による膨潤率の大なるもの程、ASE は大となる。換言すれば前述した様に細胞膜組織中に樹脂が多く入れば入る程、膨潤率は大となり、必然的に dimensional stability が改良されるのである。然るに Table 3, Fig. 1 及び Fig. 2 に見る様に P.5 Resin にをいて膨潤率は大であるにも拘らず ASE が低いのは次の様な理由によるものである。フェノール自身は木材に対して水よりも良好な膨潤剤 (swelling agent) であり微細毛細管組織を開き、微細組織中へ溶質の浸透拡散を容易に行はしめるため⁶⁾⁷⁾ P.5 Resin の様にフォルムアルデヒド量に比して過剰のフェノールを多く含有する。それがため膨潤率は大となるが、木材中にをける樹脂形成能は既述の様に悪い、微細組織中へ樹脂が多く入つても active groups と結合する

3次元の硬化樹脂量が少いため ASE は低くなるのである。

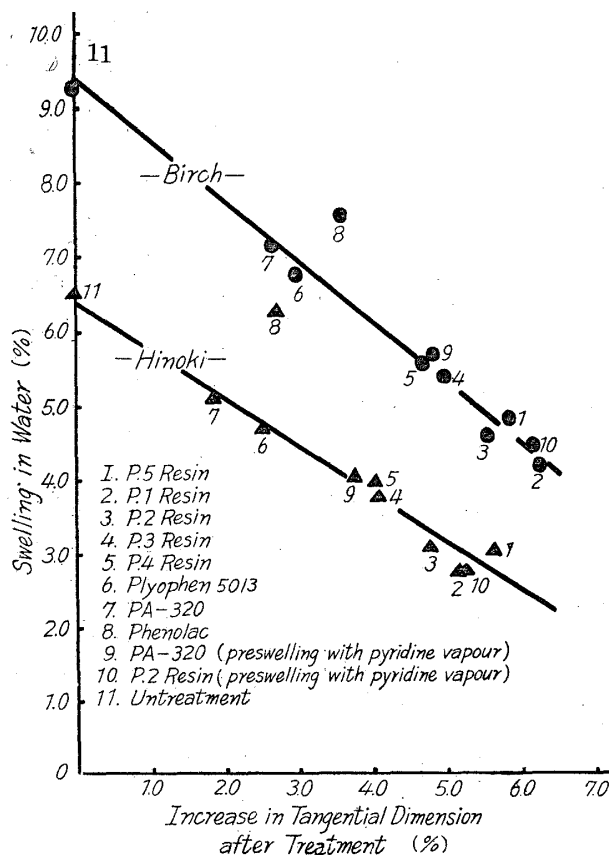
次に各樹脂が木材中に同一含脂率に注入処理した場合、ASE が如何様に変化するかの問題であるが Sitka spruce, sugar mapleについて行つた A.J.Stamm 氏の研究⁶⁾によると含脂率15%迄は含脂率の増大と共に ASE は直線的に増加する事を報告しているが、本実験結果について15%含脂率にをける ASE を内挿、外挿法によつて求めると Table 3 に示す様である。即ち此の場合でも P.1 Resin が最も ASE が大である。

尚樹脂注入処理による容積重増加はヒノキ材では20~25%、カバ材では10~15%の僅かであるにも拘らず ASE は相当改良される。

(C) 石炭酸樹脂注入処理による Dimensional Stabilization は Bulking Effect によるものである。

切線方向について樹脂注入処理後の 膨潤率と水中浸漬後の膨潤率との関係は Fig. 3 に又 ASE との関係は Fig. 5 に示す様である。図に見る様にアルカリ触媒で製造せられた石炭酸樹脂にては

Fig. 3 Relationship between degrees of bulking and corresponding swelling in water of specimens subjected to resin treatments.



注入処理による膨潤率と水中浸漬後の膨潤率並に ASE とは一次函数的な関係にある。即ち注入処理による膨潤率が大となればなる程大きな ASE が期待せられる。換言すれば石炭酸樹脂注入処理による dimensional stabilization は bulking effect によるもので、注入処理による膨潤率を測定する事によつて得られる ASE を推測しうる。因みに木材に dimensional stability 附与の方法としては (i) coating (ii) bulking effect (iii) cross-linking (iv) plastic flow の4つの方法があるが H.Tarkow 及び A.J.Stamm 両氏の研究 (1953)⁶⁾ に見る様にアセチル化木材は樹脂処理木材と同様 bulking effect によつて安定化せられるが、フォルムアルデヒド処理木材は cross-linking method によつて安定化せられる。(Fig. 4)

要するに木材の樹脂処理剤としての石炭酸樹脂は容積安定化にのみ主眼を置く時は、なるべく縮合

Fig. 5 Relationship between degrees of bulking and antishrink efficiency

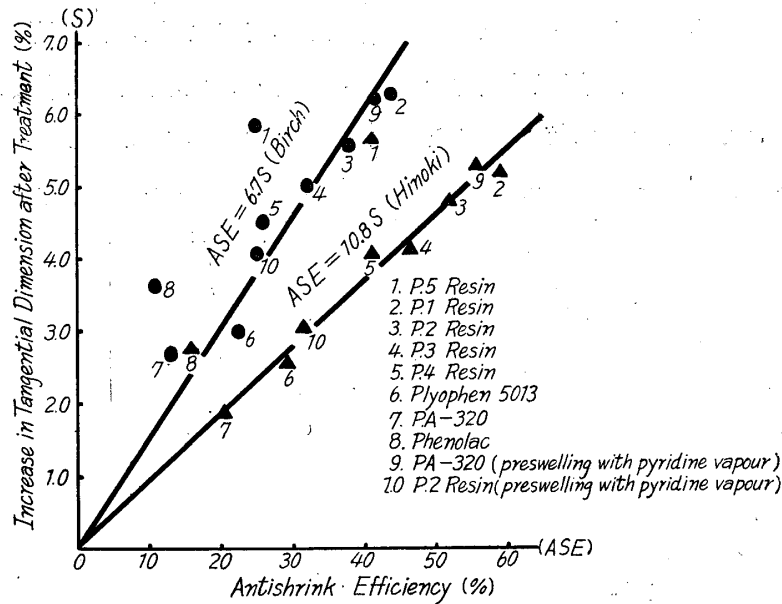
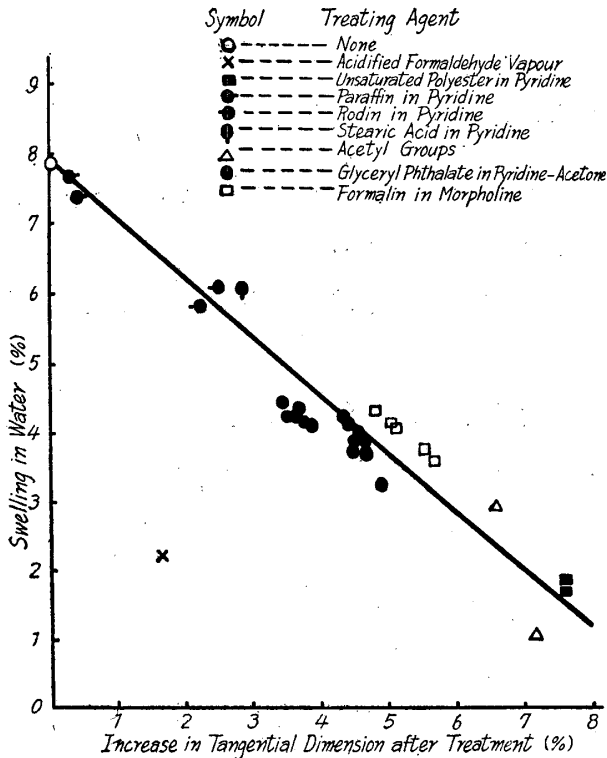


Fig. 4 Relationship between degrees of bulking and corresponding swelling in water of Sitka spruce cross sections subjected to various treatments.



度の低いものが好ましい。

(D) Pyridine Vapour による予備膨潤が ASE に及ぼす影響； pyridine vapour で予備膨潤せしめた後、既述と同方法で樹脂注入硬化せしめた試験片について得た ASE は Table 4 に示す様である。

即ち pyridine vapour で予備膨潤せしめた場合 P.2 Resin の様に良好な膨潤附与性質を有する樹脂では ASE に大きな増加は認められないが、PA-320 Resin の様に細胞組織中への十分な浸透を得られない樹脂では ASE は非常に改良される。即ち予備膨潤の効果が明確に認められる。又 Fig. 3. Fig. 5 にて示した様に pyridine vapour での前処理の場合でも樹脂処理による膨潤率の大なるもの程、水中浸漬後の膨潤率は小さくなると共に ASE は大となる。

(E) 各樹脂と回復率との関係

積層材、硬化積層材について実験した結果は Fig. 6, Fig. 7 に示す如くである。図に見る様に注

入処理材について得た ASE の場合と同様にフェノール対ホルムアルデヒドのモル比が1.0:1.0~1.5の場合が最も回復率が小さい。尚ブナ積層材について先に行つた筆者等の実験結果(未発表)によると低縮合石炭酸樹脂は商用石炭酸樹脂を用いた場合に比し回復率は小さい。即ち低縮合石炭酸樹脂は良好な stabilizing agent であると共に bonding agent でもある。

Table 4. Influence of preswelling with pyridine vapour upon the antishrink efficiency

Species	Resin*	Preswelling with pyridine vapour	Resin treatment after preswelling with pyridine vapour	ASE (%)	Resin content (%)
		Increase in tangential dimension (%)			
Hinoki (Japanese Cypress)	P.2	0	4.8	52	38
		4.6	5.3	56	45
	PA-320	0	1.9	21	24
		4.6	3.1	32	30
Birch	P.2	0	5.6	38	20
		6.0	6.2	42	28
	PA-320	0	2.7	13	14
		6.0	4.1	25	18

* See Table 1.

積層材, 硬化積層材の製造方式としては (i) wood impregnation and compression (ii) film bonding and compression (iii) resin glue bonding and compression の3種の方法があるが最も良好な dimensional stability を与えるのは (i) の方法で(ii)(iii)の方法の順序で悪くなる⁹⁾。

(F) 各樹脂と強度性質との関係

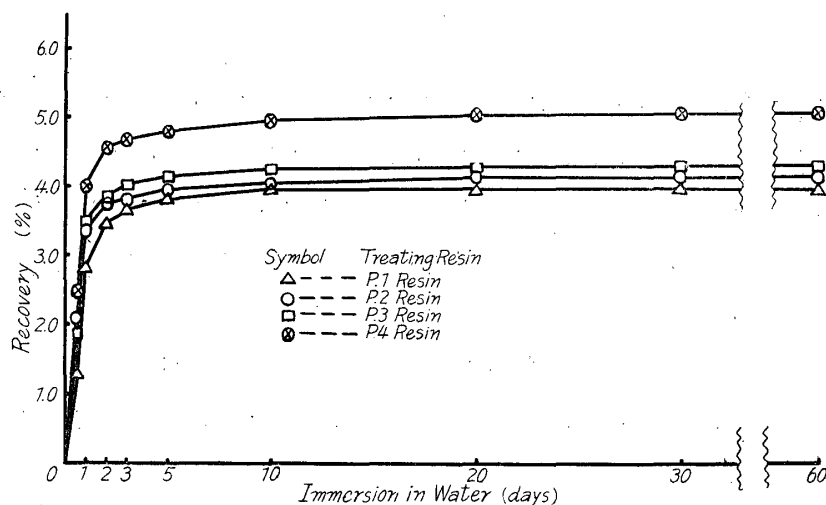
積層材について試験した圧縮, 剪断, 接着強度の結果は Table 5. に示す様である。

Table 5. Effect of phenol to formaldehyde ratio upon the mechanical properties of resin treated laminated wood.

Strength	Resin * Phenol to formaldehyde ratio	P.1	P.2	P.3	P.4
		1.0	1.5	2.0	2.5
Sp. Gravity	—	0.80	0.79	0.78	0.71
Moisture content	%	7.1	7.5	7.5	7.2
Compressive	kg/cm ²	1039~1077~1102	1123~1138~1154	1057~1085~1102	973~ 993~1017
Shear	//	201~ 227~245	230~ 244~264	218~ 235~253	186~ 213~ 235
Bonding	//	185~ 204~222	219~ 225~242	182~ 216~235	167~ 198~ 229

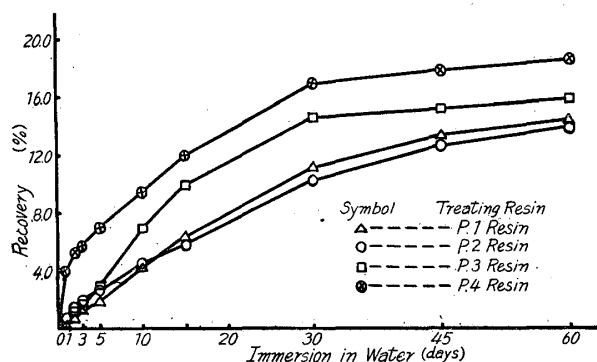
* See Table 1.

Fig. 6 Recovery of resin-treated laminated wood (Impreg)



上表に見る様に常態時に在いては P.1, P.2, P.3 の各樹脂間には 3 種の強度に関して差異は認め

Fig. 7 Recovery of compressed, resin-treated laminated wood (Compreg)



られないが、P.4 Resin は僅に低下する。即ちフェノール対ホルムアルデヒドのモル比が 1.0 : 1.0~2.0 間では常態時にをける強度に殆ど影響を及ぼさない。

尙水溶性石炭酸樹脂並びにアルコール溶性石炭酸樹脂を用いて接着したカバ硬化積層材についての R.Casselmann 氏(1943)¹⁰⁾の研究によると、前者を用いた場合は後者を用いた場合よりも衝撃吸収エネルギーは低く水分吸収量は少い。その他の諸強度は殆

ど変わらないとのべている。

V 要 約

- (1)木材の dimensional stability の改良に、アルカリ触媒を用いて反応せしめた低縮合石炭酸樹脂を用いる時は、フェノール対ホルムアルデヒドのモル比を 1.0:1.0~1.5 とした時、最も良い結果を得る。
- (2)商用石炭酸樹脂は縮合度並に粘度が高いため、細胞膜組織中への浸潤拡散が困難である。故に低縮合石炭酸樹脂に比し低い ASE 値及び高い recovery 値を得る。
- (3)樹脂処理による木材の dimensional stabilization は主として bulking effect によるものである。換言すれば樹脂処理時の木材膨潤度合から dimensional stability の改良度合を推測しうる。

(4)低縮合石炭酸樹脂のモル比と常態時の圧縮、剪断及び接着強度とは殆ど関係がない。

Résumé

In order to study the effects of varying of formaldehyde to phenol ratio on the antishrink efficiency, recovery and mechanical properties, five series of unpolymerized water-soluble phenol formaldehyde solutions (P1, P2, P3, P4 and P5 resin) were prepared in which the ratio varied from 0.75 : 1.0 to 2.5 : 1.0, all solutions being held to 20 % resin-forming solids content by weight.

The resin treatment presented in this report were made by using unpolymerized water-soluble phenol formaldehyde resin above-mentioned and commercial phenol resin (Plyophen 5013, PA-320 and Phenolac).

The properties of the treating resin are shown in table 1.

(A) Resin-impregnated wood.

The measurements of the antishrink efficiency were made on the resin impregnated wood.

The method of resin treatment was conducted as follows ;
Specimens (fig. 1 and table 2 of report IV) were piled in a beaker which was placed in a vacuum desiccator and evacuated for 3 hours with a vacuum pump to remove entrapped air.

Following this, the specimens were allowed to stand for 24 hours in the treating solution to diffuse through into the cell-wall structure of wood. When taken out, the treated specimens were wiped on filter paper for about 5 minutes to remove surplus solution. They were then weighed and the tangential dimension was measured with a comparator. After air drying for 10 days the treated specimens were cured by precuring for 30 minutes at 70°C., and heating for 10 minutes at 150°C.. The cured specimens, after being weighed and measured, were placed in a vacuum desiccator partly filled with water and then were pulled for 1 hour with a vacuum pump. The cured specimens were then submitted to soaking for a period of 10 days in distilled water. When removed, they were again weighed and measured, then air-dried for 24 hours and over-dried at 105°C..

All the values of antishrink efficiency (ASE) were calculated on the basis of the dimensional difference between the leached swollen condition and the final oven dry condition.

$$ASE = \frac{\text{Shrinkage of untreated specimen} - \text{Shrinkage of treated specimen}}{\text{Shrinkage of untreated specimen}} \times 100(\%)$$

Table 2 gives the resin content and specific gravity in oven dry condition of the resin impregnated wood.

Fig. 1, fig. 2 and table 3 show the variation of antishrink efficiency with formaldehyde to phenol ratio obtained from Japanese cypress (Hinoki) and birch specimens.

Fig. 3 shows the relationship between degree of bulking and corresponding swelling in water of Japanese cypress and birch specimens subjected to resin treatment.

Fig. 5 shows the relationship between degree of bulking and antishrink efficiency.

Table 4 gives the influence of preswelling with pyridine vapour upon the antishrink efficiency.

(B) Resin-treated laminated wood (Impreg) and compressed, resin treated laminated wood (Compreg).

The measurement of the recovery and mechanical properties were made on the impreg and compreg. The production of impreg and compreg were conducted as follows; The birch veneer (rotary-cut veneer, 1.5 mm thickness) were impregnated with unpolymerized water-soluble phenol formaldehyde resin solutions (P1, P2, P3 and P4 resin solution) containing 20 % resin contents by soaking the air-dry sheets of veneer for 24 hours. After air drying for about 5 days, the treated veneers were precured for 10 minutes at 70°C.. Following this, the precured veneers were assembled with the grain of all laminations in parallel and pressed at 150°C.. After removal from the hot press, the impreg and compreg were stored for 20 days in a desiccator. The various properties of the impreg and compreg manufactured with condition as above-mentioned are shown in the following table.

	Resin*	Pressure (kg/cm ²)	Rate of compression (%)	Resin content (%)	Specific gravity in air dry
Resin-treated laminated wood (Impreg)	P·1	10	11	30	0.67
	P·2		11	30	0.68
	P·3		11	27	0.69
	P·4		13	26	0.67
Compressed, resin treated laminated wood (Compreg)	P·1	150	49	26	1.34
	P·2		49	26	1.31
	P·3		52	26	1.33
	P·4		53	25	1.30

* See Table 1.

The swelling and recovery specimens were then cut from each panel (20 mm in the

fiber direction by 20 mm wide), sanded to remove loose fibers, and measured in the direction of compression (original panel thickness).

After soaking in water for 60 days, the specimens were again measured in the same direction and the values of recovery percentage were calculated on the basis of the increase in thickness from the original panel state to the water-soaked state.

$$\text{Recovery} = \frac{B-A}{B} \times 100 (\%)$$

B ; Thickness of specimen before immersion in water.

A ; Thickness of specimen after immersion in water.

Fig. 6 and 7 show the recovery-curve during immersion period in water.

The compressive strength, shear strength and bonding strength measurements were made on the impreg by the specification of JIS-Kentiku 3107.

Table 5 gives the mechanical properties obtained on the impreg.

The results of experiment were summerized as follows ;

(1) The data indicate that optimum dimensional stabilization of wood with unpolymerized water-soluble phenol resin reacted by an alkaline catalyst is obtained with a treating resin having a ratio of formaldehyde to phenol of 1.0~1.5 to 1.0.

(2) It is found that the unpolymerized phenol formaldehyde resin is superior to commercial phenol resin in stabilizing the dimensions of wood. Treatment with appreciably prepolymerized phenol resin, such as commercial phenol resin, results in precipitation of the resin within the coarse capillary structure of the wood. Such a resin retards the entrance and exit of moisture, but does not reduce the equilibrium moisture sorption or equilibrium swelling as in the case when the unpolymerized water-soluble phenol resin is used. (Fig. 1, Fig. 2, Table 3, Fig. 6, Fig. 7)

(3) The mechanism involved in stabilizing wood by resin treatment is considered to be mainly a bulking effect. (Fig. 3, Fig. 5)

(4) The influence of formaldehyde to phenol ratio on the mechanical properties in air-dried state is not found. (Table 5).

文 献

- (1) M. A. Millett and A. J. Stamm ; Wood treatment with urea resin-forming system (dimensional stability). Modern Plastics. Oct. (1946) P. 152~153, P. 202~206 F. P. L. Report No. R 1632 (Feb. 1950).
- (2) A. J. Stamm and R. M. Sæborg ; Resin-treated wood (Impreg). F. P. L. Report No. 1380 (Nov. 1950).

- (3) H. K. Burr and A. J. Stamm ; Comparison of commercial water-soluble phenol formaldehyde resinoids for wood impregnation. F.P.L. Report No. 1384 (Dec. 1945).
- (4) M. P. Seidel and R. H. Runk ; The moisture sorption and dimensional stability of paper-base laminates. Tappi. 33. No. 11. P. 551~553 (Nov. 1950).
- (5) 後藤輝男・梶田 茂；注入木材に関する研究 第Ⅰ報 一低縮合石炭酸樹脂による木材処理 木材研究 11. P. 29~41. (1953).
- (6) A. J. Stamm and E. E. Harris ; Chemical Processing of Wood P. 212. (1953) .
- (7) A. J. Stamm and R. M. Seborg ; Minimizing wood shrinkage and swelling - Treating with synthetic resin-forming materials - Ind. & Eng. Chem. 28. No. 10 P. 1164/1169 (Oct. 1936).
- (8) H. Tarkow and A. J. Stamm ; Effect of formaldehyde treatments upon the dimensional stabilization of wood. J. of F. P. R. S. 3. No. 2 P. 33 (June 1953).
- (9) L. Klein, H. Grinsfelder and D. Bailey ; Comparison of methods for improving woods. Ind. & Eng. Chem. P. 252/256 (March 1944)
- (10) J. Delmonte ; The Technology of Adhesives P. 39~40. (1947)